

УДК 678.743.2

РАЗРАБОТКА ИСХОДНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ МОДЕРНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА С ПЕРЕВОДОМ НА ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Е.Ю. Шабалин, Е.П. Мещеряков, О.Л. Аркатов, В.К. Дудченко, Э.А. Майер

ООО «Томскнефтехим»

E-mail: mea@tnhk.ru

Экспериментально разработаны технологические режимы и методы контроля для производства полипропилена по упрощенной технологии с использованием титан-магниевого катализатора. Подготовлены исходные данные для проектирования узлов установки полимеризации пропиленов, подлежащих реконструкции.

Ключевые слова:

Титан-магний катализатор, пропилен, полимеризация, проектирование, технология.

Key words:

Titanium-magnesium catalyst, propylene, polymerization, designing, technology.

Как ранее сообщалось [1], по результатам производственных испытаний опытно-промышленных партий титан-магниевого катализатора (ТМК), наработанного на предприятии совместно с Институтом катализа СО РАН, г. Новосибирск, на специально созданной пилотной установке, было принято решение о переводе производства Полипропилена на использование таких высокоэффективных каталитических систем.

Наряду с разработкой и реализацией проекта модернизации установки полимеризации, необходимо было проводить экспериментальную проверку как предлагаемых технических решений, так и всех новых сырьевых компонентов с целью обеспечения максимальной эффективности технологического процесса производства, необходимого марочного ассортимента и улучшения качества продукции.

В отличие от использовавшейся каталитической системы (КС) на основе микросферического $TiCl_3$ и диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ), малочувствительной к микропримесям, но и с ограниченными возможностями целенаправленного регулирования свойств синтезируемых полимеров [2], КС на основе ТМК IV поколения являются более сложными по составу, который схематично принято обозначать как $TiCl_4/MgCl_2/D_1+AlEt_3+D_2$, где D_1 – «внутренний», D_2 – «внешний» доноры. Каждый из компонентов влияет в определенной степени на различные свойства КС: активность или стереоспецифичность, гранулометрию или стереоизомерный состав синтезируемого порошка полипропилена, распределение мономерных звеньев в синтезируемых сополимерах, а в конечном итоге на свойства производимой продукции.

Поэтому первоочередной задачей являлась разработка комплекса методик аналитического контроля технологического процесса и качества сырья и свойств производимых полимеров. Данная работа была выполнена Научно-техническим центром ООО «Томскнефтехим» в подготовительный период, что и обеспечило возможность проведения технологических проработок.

Моделирование влияния различных факторов на свойства КС в полимеризации пропиленов проводилось по методике, описанной в [2].

Параллельно решалась задача организации производства товарного триэтилалюминия (ТЭА) полимеризационного качества, используемого в качестве сокатализатора для ТМК. Основным требованием является минимальное содержание гидридов алюминия (AlH_3), взаимодействующих с алкилалюксисиланами, используемыми в качестве внешней стереорегулирующей добавки (D_2), что приводит к неконтролируемому снижению концентрации D_2 и стереоспецифичности КС.

Отработка технологических режимов на стадии переалкилирования триизобутилалюминия этиленом и дистилляции ТЭА позволила производить ТЭА с содержанием гидридов 0,03...0,04 % (в пересчете на AlH_3) и основного компонента 96...99 %. Полученный продукт превосходит по качеству даже премиальную марку «с ультранизким содержанием гидридов» компании «Akzo-Nobel», признанного поставщика для всех современных технологий (не более 0,05 % гидридов и не менее 94 % основного компонента соответственно).

Другим контролируемым показателем качества ТЭА, при сохранении возможности периодического производства ДЭАХ с использованием одного узла дистилляции, должно являться содержание хлорпроизводных алкилалюминия.

Экспериментальная проверка влияния примесей хлорпроизводных алкилалюминия на активность и стереоспецифичность КС проводилась в лабораторных реакторах полимеризации при введении заведомо больших количеств (5...10 % ДЭАХ) в ТЭА. Полученные кинетические кривые (рис. 1) и анализ синтезированных полимеров свидетельствуют об отсутствии заметного влияния данного фактора.

Исследования модельных смесей ДЭАХ и циклогексилметилдиметоксисилана, являющегося внешним донором в данной КС, при различных температурах и временах выдержки методами ИК и ЯМР ^{13}C -спектроскопии показали отсутствие химических реакций или обменного взаимодействия.

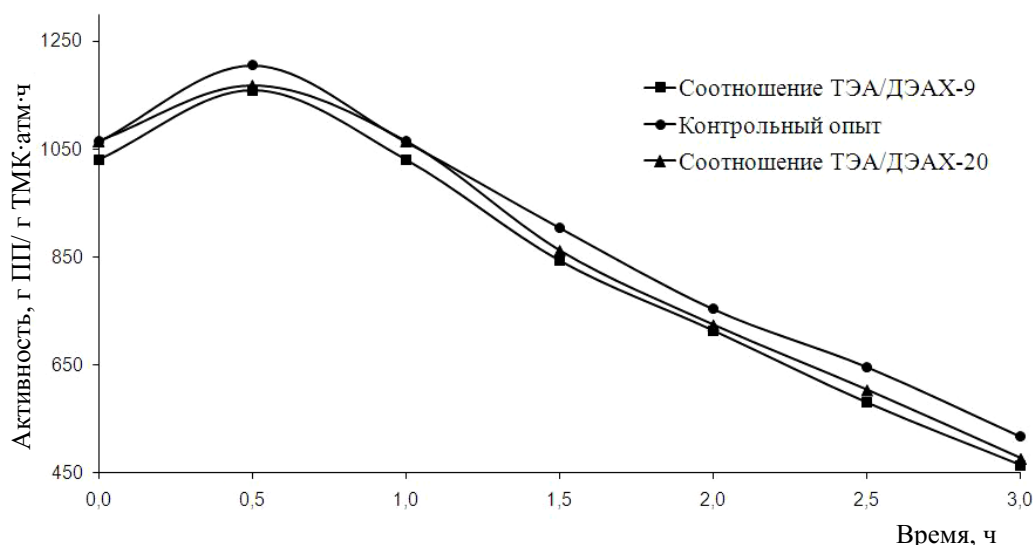


Рис. 1. Влияние примеси ДЭАХ в ТЭА на активность ТМК г ПП/г ТМК·атм·ч (1 г полипропилена на 1 г ТМК на атм. в час)

На основании статистических данных по качеству ТЭА разработаны Технические условия для обеспечения товарным ТЭА производств полипропилена компании «СИБУР», г. Москва.

Еще одним техническим вопросом, возникающим при разработке упрощенной технологии производства полипропилена на ТМК без стадий спиртового разложения и водной отмывки компонентов КС, является пассивация активного ТЭА. Известным практическим способом является подача в растворитель, после отделения порошка полипропилена на центрифугах, соевого масла. Исходя из химизма взаимодействия ТЭА с триглицеридами жирных кислот и учитывая наличие региональных производителей растительных масел, проведено экспериментальное сравнение эффективности соевого и рапсового масел на процесс пассивации КС. Полученные результаты, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о близкой эффективности масел и правомерности замены соевого масла на более доступное рапсовое.

Отличительной особенностью действующей технологии является длительное нахождение отработанного растворителя с растворенным атактическим полипропиленом и ТЭА в отпарных аппаратах при температуре 260...280 °С. В соответствии с экспериментальными данными по термическому разложению ТЭА [3], произойдет уменьшение его концентрации в результате частичного распада до коллоидного алюминия и карбида алюминия. Незначительные количества ТЭА в регенерированном растворителе позволяют нейтрализовать каталитические яды, поступающие со «свежим» растворителем. Окончательно доработать эту стадию возможно только на реальных технологических режимах и потоках.

На случай аварийного прекращения реакции полимеризации наиболее эффективно применение в качестве пассиватора КС окиси углерода (СО).

Как видно из рис. 3, даже микроколичеств СО достаточно для полного прекращения реакции полимеризации.

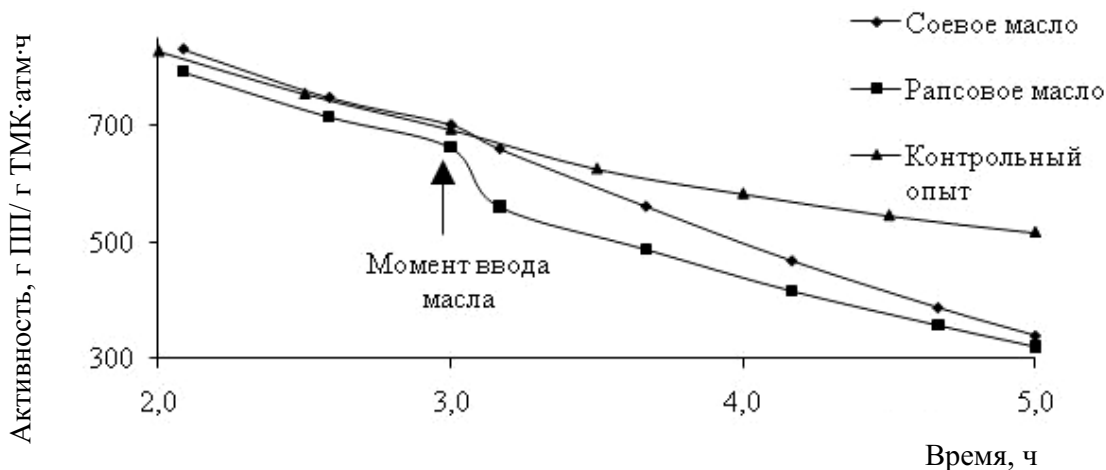


Рис. 2. Сравнение дезактивирующего действия соевого и рапсового масел

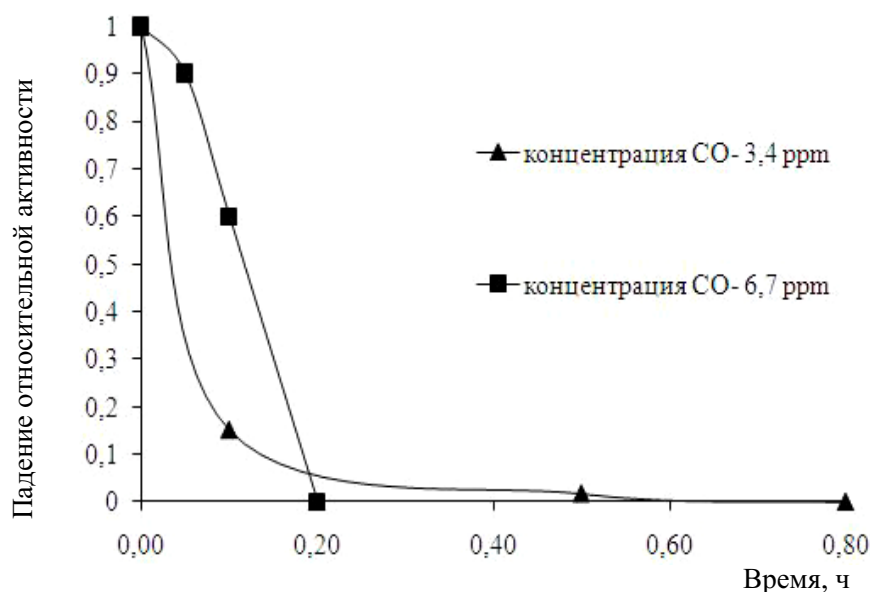


Рис. 3. Падение относительной активности КС в зависимости от времени

Для исключения наработки части полипропилена в аппаратах после дополимеризатора с нерегулируемой по составу газовой фазой и при отсутствии водорода (что приведет к синтезу полипропилена с низкими показателями текучести расплава (ПТР) и скажется на качестве товарного порошка) была исследована возможность дезактивации катализатора повышением температуры (рис. 4).

В связи низким качеством растворителя (фракция углеводородов C_7), производимого на ООО «Томскнефтехим», повышенной чувствительностью новой КС к каталитическим ядам (таблица) и значительными капитальными затратами на создание узла глубокой адсорбционной очистки, было решено произвести замену данного растворителя на единственно доступный отечественный гидроочищенный растворитель Нефрас «С».

В связи с этим был выполнен ряд работ по изучению сравнительных характеристик данных растворителей.

Таблица. Активность КС на основе ТМК на различных растворителях

Растворитель	Активность ТМК, г ПП/г ТМК
Фракция C_7 после глубокой адсорбционной очистки	36303
Нефрас «С» без дополнительной очистки	34120
Фракция C_7 без дополнительной очистки	17908

В частности, было показано, что растворимости водорода, азота, пропана, пропилена практически одинаковы, растворители имеют достаточно близкое давление паров при рабочих температурах (рис. 5), следовательно, замена растворителя не приведет к росту балластного давления инертных газов в реакторах.

Для прогнозирования режимов работы колонн регенерации растворителя и азеотропа (С201,

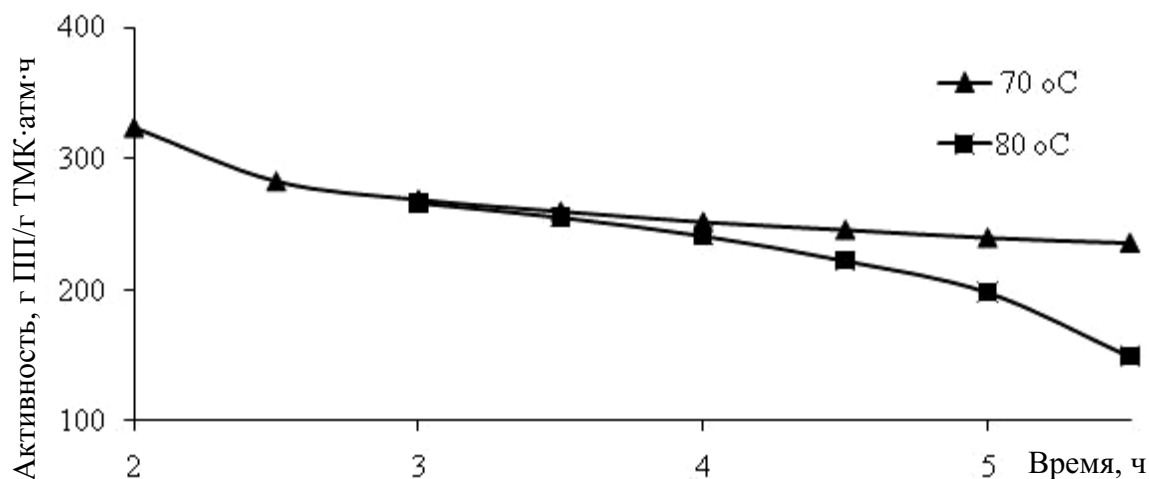


Рис. 4. Зависимость активности ТМК от температуры

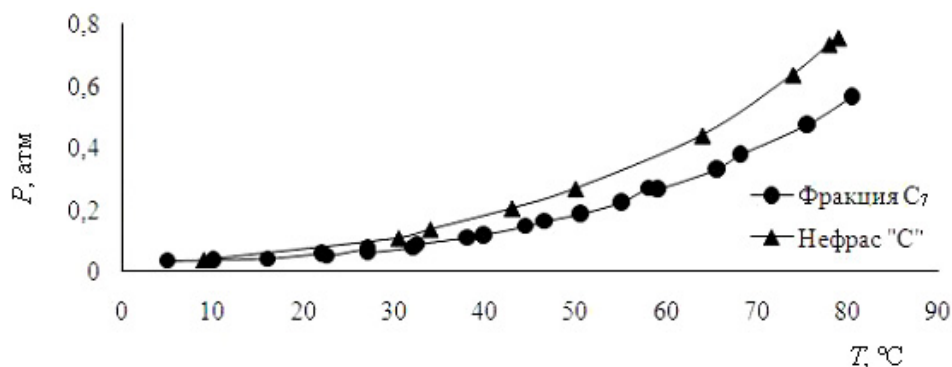


Рис. 5. Давление насыщенных паров полимеризационных растворителей

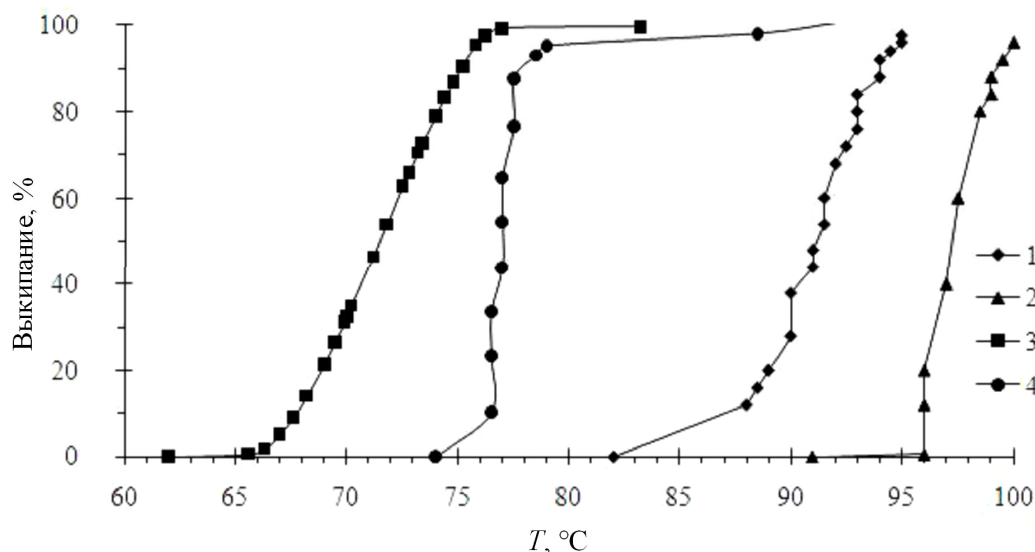


Рис. 6. Кривые разгонки растворителей

C202, C203, C204) на первоначальном этапе при переводе на ТМК была проведена серия опытов по разгонке чистых растворителей (рис. 6, кривые 1, 2 – Нефрас «С» и Фракция C₇ соответственно), двойных, тройных азеотропов с бутанолом и водой (рис. 6, кривые 3, 4 – Нефрас «С»-бутанол-вода и Фракция C₇-бутанол-вода соответственно). Полученные в ходе данной предварительной проработки данные позволили минимизировать объем проектных работ по узлу регенерации растворителей.

Планируемое в дальнейшем исключение стадии водно-спиртового разложения КС позволит использовать высвобождающееся оборудование для проведения дополимеризации пропилена при низком давлении с целью повышения конверсии и снижения расходных норм. На основе полученных кинетических данных проведена оценка возможности дополнительной наработки полипропилена при фактических давлениях и временах контакта в аппаратах. Как показано на рис. 7, выход полипропилена за счет дополимеризации (стадия III) увеличивается более чем на 7 %, снижая нагрузку на компрессор возвратного пропилена.

КС четвертого поколения на основе ТМК является более гибкой в плане регулирования свойств полимера и более чувствительна как к соотноше-

нию компонентов в КС, так и к внешним параметрам, в частности концентрации водорода в газовой фазе реактора. Для обеспечения выпуска базового марочного ассортимента продукции была проведена работа по изучению зависимости ПТР полимера от концентрации водорода в газовой фазе реакторов и мольного соотношения Si/Ti в каталитическом комплексе.

Экспериментальные зависимости, представленные на рис. 8, свидетельствуют о возможности производства широкого ассортимента высокоиндексных марок ПП с регулируемым содержанием ксилола-растворимых фракций (при различном соотношении Si/Ti) для различных технологий переработки.

Разработанные рекомендации использованы в качестве исходных данных при определении необходимых объемов реконструкции.

Выводы

Показано, что при переходе на новую каталитическую систему качество производимого ООО «Томскнефтехим» сокатализатора (триэтилалюминия) удовлетворяет требованиям и соответствует международным стандартам. В то же время, используемый ранее углеводородный растворитель (Фракция C₇) значительно снижает активность ка-

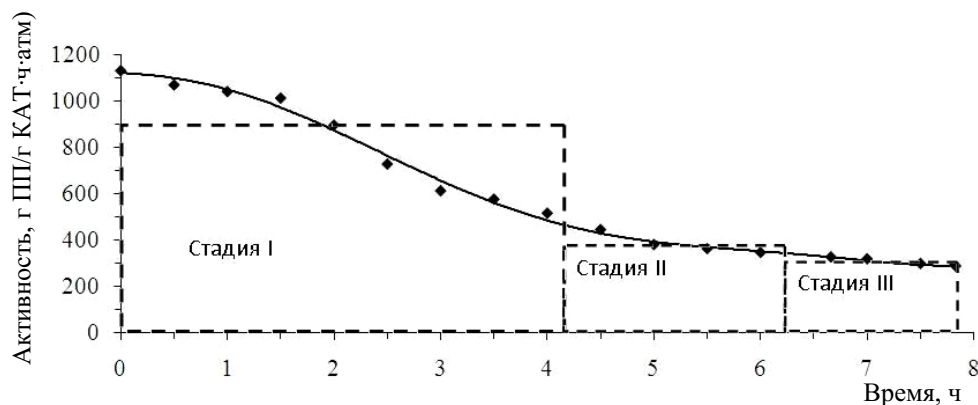


Рис. 7. Кинетическая кривая полимеризации. Стадия I – первичный реактор. Давление пропилена 7,7 атм, расходы пропилен – 3600 кг/ч, растворителя – 4200 кг/ч время контакта 3,5 ч. Выход полимера: 23,9 кг полипропилена/г ТМК. Стадия II – вторичный реактор: давление пропилена 4,5 атм, время контакта 1,7 ч. Выход полимера: 3,4 кг полипропилена/г ТМК. Стадия III – дополимеризатор: Давление пропилена 2,7 атм, время контакта 2,5 ч. Выход полимера: 2,2 кг полипропилена/г ТМК

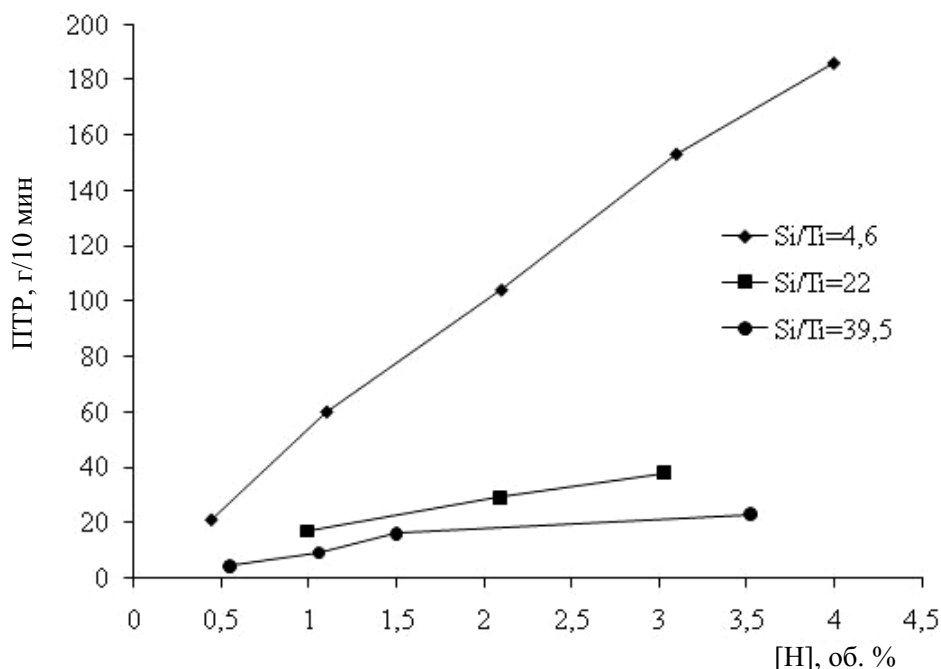


Рис. 8. Зависимость показателя текучести расплава ПП от соотношения Si/Ti

талитической системы, и требуется его замена на гидроочищенный Нефрас «С».

Применение новой каталитической системы приводит к упрощению технологического процесса.

Использование каталитической системы на основе титан-магниевого катализатора позволяет бо-

лее гибко регулировать свойства полипропилена, в частности, в широких интервалах показателей текучести расплава и изотактичности.

Показана возможность замены используемого при дезактивации триэтилалюминия более дорогого соевого масла на более широко распространенное в нашем регионе рапсовое масло.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермизин К.В., Ионов А.Р., Зыков В.В. и др. Промышленные испытания титанмагниевого катализатора ИК-8-21 на производстве полипропилена // Химическая промышленность. – 2009. – № 7. – С. 342–348.
2. Дудченко В.К., Шабалин Е.Ю., Аркатов О.Л. и др. Экспериментальная оценка возможностей суспензионной технологии

- производства полипропилена с использованием катализаторов Циглера-Натта различных поколений // Химическая промышленность. – 2009. – Т. 86. – № 7. – С. 329–341.
3. Корнеев Н.Н. Химия и технология алюминийорганических соединений. – М.: Химия, 1979. – С. 73–82.

Поступила 02.09.2010 г.